

## 鉄鋼ガスの迅速分析法の研究\*

## New Rapid Method for Determination Gaseous Contents in Iron and Steel

米 田 登\*\*  
Noboru Yoneda

## 内 容 梗 概

鉄鋼中のガス成分の分析装置の機械化，操作の簡略化，ならびに所要時間の短縮などを目的として，鉄鋼試料中の〔N〕，〔O〕，〔H〕含有量を迅速に分析できる方法の確立，ならびにその装置の試作を行った。すなわちガスの抽出には高周波電気炉を用いて真空熔融法にて行い，ガス分析は低圧定容ガス酸化法で，水素分析には迅速水素計を使用し，水素，一酸化炭素の酸化には特に作製した酸化剤を用いた。この方法によるとガスを真空熔融抽出後〔H〕ならびに全ガス量の測定に1分半，〔N〕，〔O〕の測定に5～6分を要するのみであり，ガスの抽出，捕集は鋼種などによりいくぶん異なるが普通鋼の場合，十分高温で抽出すれば反応速度が早くなり，水素のみなら3～4分また全ガス成分でも約10分あれば十分である。結局空焼時間を入れても試料を装置に挿入後18～20分で全ガスの分析が可能となり，これは炉前分析としても十分役立つものと思われる。さらに分析中に起ると考えられる種々の誤差源，すなわち試料洗滌法，ガス抽出温度の測定，金属蒸着膜のガス吸着，金属蒸気と抽出ガスの反応などについて追求し，それらの対策法を明らかにした。

## 1. 緒 言

鉄鋼中に存在する  $O_2$ ， $N_2$ ， $H_2$  および  $CO$ ， $CO_2$  などのガス成分は鉄鋼の諸性質に大きな影響を与え，従来  $C$ ， $Si$ ， $Mn$ ， $P$ ， $S$  などいわゆる化学成分のみの挙動によつては説明できなかつた多くの現象も，これらガス成分に起因するものと考えられ，特に製鋼反応の物理化学的研究が次第に精密化し，さらに製鋼過程の速度論的研究まで進展してきた今日では反応途中における迅速，かつ正確な分析が絶対必要な条件となつてきた。それら各成分のうちでも，ガス成分についてはわが国においてもまだこの要求が十分に満たされていず，また欧米の研究も足踏み状態にある現状である。

従来鉄鋼中のガス成分の分析所要時間は比較的長時間を要し，1時間位かかるものであつた。比較的最近に至つて R. M. Cook, G. E. Speight 氏<sup>(1)</sup> および J. N. Gregory, D. Mapper 氏<sup>(2)</sup> らは1個の試料当り36分でできることを報告している。しかしこれらは試料を同時に何個も装置内に挿入しておくので，水素など逃散しやすいガス成分をのがすおそれがある。このように分析所要時間の短縮がなされ，問題になつている状態である。

しかも従来の真空熔融法によるガス分析法は，その方法，装置などについて理論的解析がほとんど行われてなく，得られた分析値をほかの定量法と比較している程度である。これはガス成分については鉄鋼の標準試料が得がたいことにも基因している。また，ガス抽出炉内に生成する金属蒸着膜，および絶えず発生している金属蒸気などによつて起る分析誤差についての解析もほとんど明

らかにされていないためでもある。以上述べた事がらを解決して，分析誤差が少なく，かつ迅速に鉄鋼のガス分析が行えるようにし，現場の炉前分析に適用しうることができれば，鉄鋼中における各種ガス成分の挙動も明らかになり，それらの影響もはつきりさせることができる。しかして操業中のガス成分の量を自由に調整しうるようになれば，優秀な鉄鋼を得られることになる。

## 2. 鉄鋼のガス迅速分析装置

従来鉄鋼のガス成分測定法として，たとえば

(A) 水素還元による酸素分析法 (B) 酸溶解法 (C) 電解法 (D) ヨード法 (E) 塩素法 (F) ハーティ法 (G) キエールダール法 (H) 真空加熱水素分析法 (I) 真空熔融法など多くある。このうち (A)～(E) までは試料中の酸素成分のみの分析法である上，いずれも分析所要時間が数時間から数日を要するものもある。その上操作も煩雑なものが多い。(ハーティ法は現場用として比較的操作简单であるが，固体試料には適用できない欠点がある)。また，キエールダール法は蒸溜法による窒素分析法で，鉄鋼の窒素成分の測定として優秀なものであるが，普通鋼のように塩酸に比較的容易に溶解するものを除いては，試料溶解，また，その残渣処理などに数時間を要する。次に水素分析法として古くから行われている真空加熱抽出法は，添加合金の種類によつては，この抽出に数時間かかるものが多い。最近 B. D. Holt 氏<sup>(3)</sup> は酸素気流中で水素成分を燃焼させる方法を報告しているが，鉄鋼への応用にはいまだ疑問の点がある。以上各分析法に比して真空熔融法は同時に水素，酸素，窒素の分析ができる上，上述の欠点が比較的少ない。

真空熔融法による場合は，試料よりガス成分を抽出す

\* 学位論文抄録

\*\* 日立製作所中央研究所 理博

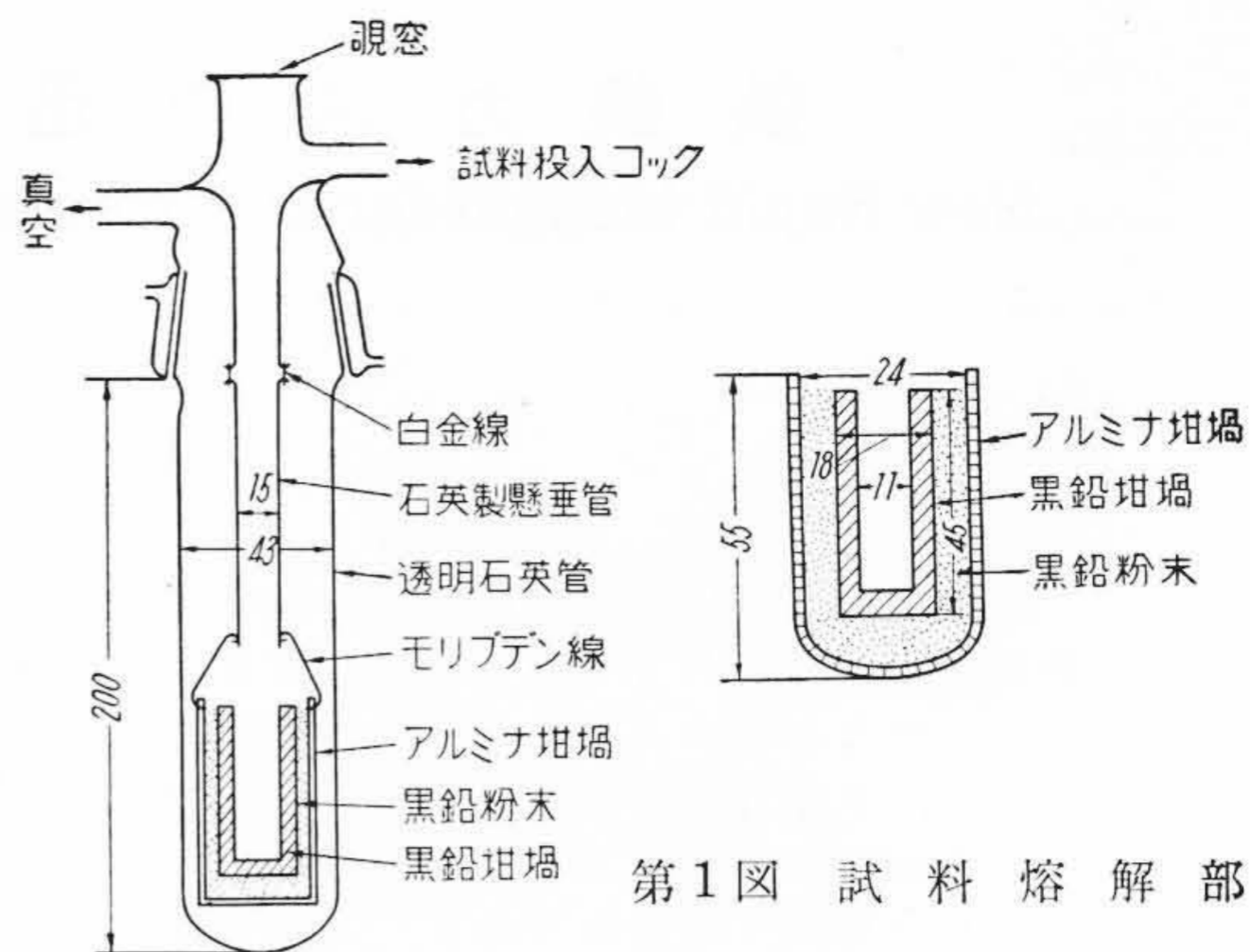
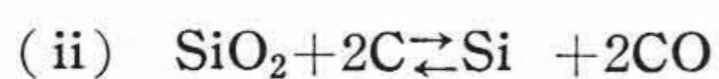
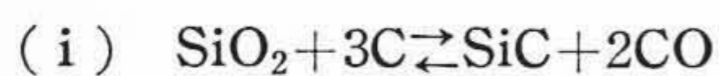
る部分、ガスを捕集する部分、および抽出ガスの分析定量部の三つの部分に分けられる。

2.1 ガス抽出方法

真空中で黒鉛坩堝をあらかじめより高温に焼成した後、所定温度に下げ、その中に試料を投下して熔解し、水素、窒素成分はそれぞれ H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> とした酸素成分は CO, CO<sub>2</sub>として抽出する。しかし高温と高真空を同時に得ることは技術的に種々困難な点が多い。1952年 J. Jordan, J. R. Eckman 氏<sup>(4)</sup> が高周波電気炉による真空熔解法を行つてより長足な進歩を遂げ、その後、W. Hessenbruch, P. Oberhoffer 氏<sup>(5)</sup>らによりこの方法が引き継がれた。一方 H. Diergarten 氏<sup>(6)</sup>, G. Thanheiser, E. Brauns 氏<sup>(7)</sup>らも真空熔解法について研究を行い、前者は炭素螺旋炉、後者は炭素抵抗炉を、いずれも真空容器内に封入したものを試作した。この加熱方法は価格の比較的安い点に長所があるが、工作の面が非常に複雑になつている。最近真空管式高周波発振器の画期的進歩により、微少の温度調節も可能となつてきており、渦流によつて熔湯がよく攪拌される点を考慮に入れると高周波による方法は価格は少し高くなるが、真空加熱方法として最もすぐれた方法である。

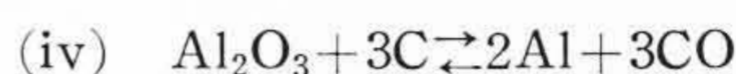
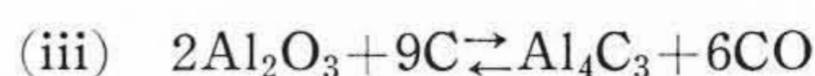
著者が試作した試料熔解ガス抽出部の概略は第 1 図に示すようなもので 43φ の透明石英管内に特にポーラスに作つた純アルミナ製のシンター坩堝が Mo 線により懸垂してある。この中央に試料熔解の黒鉛坩堝が挿入してあり、黒鉛坩堝とアルミナ坩堝の間に保温、ならびに熱遮蔽用として 200 メッシュ以下の黒鉛粉末が入つている。従来はアルミナ坩堝の代りに石英製の容器が用いられていたが、これによるとガス抽出炉内を真空にするときとか、急激に温度を上げた場合に、黒鉛粉末に吸蔵されているガスが一時に放出し、しかもガスの出口が坩堝上部に限られているため、黒鉛粉末が飛散する不都合が起きる場合があつた。また、高周波発振器の周波数いかなでは黒鉛粉末も相当に温度が上昇し、石英容器の内面と反応して SiC を生成したり、CO を放出して、測定に誤差を生じたり、空実験値を大にすることがある。その点今回用いたアルミナ坩堝は非常にポーラスにできているため、ガスの放出口が多くて、粉末の飛散するおそれがなく、放出ガスの捕集にもその抽出時間が短くてすむことになる。また容器がアルミナ製の場合と石英製の場合とで黒鉛粉末との反応の差異をみるに、まず取り得る反応として次に列記するようなものが考えられる。

(1) 石英製容器の場合



第 1 図 試料熔解部

(2) アルミナ製容器の場合



上記反応の起りやすさを検討するため、各反応につき全生成系と全反応系との遊離エネルギーの差 ΔG を文献の各種恒数<sup>(8)</sup>により各温度について計算してみると第 1 表のとおりになる。

第 1 表の ΔG が小なるほど反応が起りやすいわけであるから、一般に SiO<sub>2</sub> の方が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比して C と反応しやすいことがわかる。しかも、いくら黒鉛粉末の温度が上昇しても 700°C~1,600°C くらいである。この間における ΔG の比較にてわかるように、この温度範囲でははるかに SiO<sub>2</sub> の方が C と反応しやすく、そのうちでは SiC の生成が最も起りやすく、Si 還元がこれにつき、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 生成および Al 還元が最も起りにくい。すなわち石英容器の場合に黒鉛粉末と反応して CO を発生する温度でもアルミナ容器の場合は十分これを防止しうるものである。

2.2 ガス捕集方法

抽出したガスの捕集方法はテプラーポンプまたは拡散ポンプを用いるが、鉄鋼中のガス成分のようにごく微量のガスを捕集するには、水銀拡散ポンプを用いるのがよい。ただこのポンプは背圧側が相当の圧力になつても、なお排気速度が早いものでなくてはならない。もし排気速度がおそくなるようなことが起きると、放出されたガ

第 1 表 各反応式 ΔG の計算結果

温 度		ΔG			
°C	°K	SiO+3C =SiC+2CO	SiO <sub>2</sub> +2C =Si+2CO	2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +9C =Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> +6CO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C =2Al+3CO
700	973.1	45Kcal	85Kcal	359Kcal	205Kcal
1,000	1,273.1	25Kcal	65Kcal	317Kcal	170Kcal
1,300	1,573.1	10Kcal	50Kcal	276Kcal	141Kcal
1,600	1,873.1	-1Kcal	36Kcal	247Kcal	118Kcal
1,900	2,173.1	-1Kcal	40Kcal	219Kcal	38Kcal
2,200	2,473.1	-11Kcal	29Kcal	201Kcal	5Kcal

スが蒸発金属に吸着されたり、さらに石英管に蒸着した金属膜に吸着したりして、大きな誤差の原因となる。この一例として普通鋼について捕集速度を変えて分析を行った結果特に酸素分析値に大きな差の生じることがわかった。すなわち分析誤差の原因として種々考えられるが、ガス捕集速度も一つの大きな因子と思われる。以上のことを勘案して、特に設計した3段式水銀拡散ポンプを使用した。

### 2.3 抽出ガス分析法

捕集されたガスの分析法はたとえば、(1)マイクロオルザットを用いる化学的吸収法、(2)密度法、(3)粘度法、(4)音速法、(5)分光分析法、(6)熱伝導法、(7)質量分析法、など種々考えられるが、元来鉄鋼中のガス成分はごく微量であり、定量のために多量のガスを必要とするものは適用できない。その点上記のうち(1)、(6)、(7)などの方法が考えられるが、オルザット法は元来1気圧の多量のガスを分析するための装置であつて、ただこれを小型に製作したマイクロオルザットでは原理的にも問題がある。また、質量分析法はCO、N<sub>2</sub>など質量の同じものについては誤差が多い。熱伝導法も微量のCO、N<sub>2</sub>などイソステル分子の判別は相当に困難である。その点低圧定容ガス酸化法によつて測定する方法はこの目的に最もかなうものと考えられる。

まず、捕集された全ガス量を測定するのに新に回転マクレオッドを試作したが、これによると測定時間が10秒くらいであつて、従来のものに比して著しく短縮できた。各ガスの分析法については、水素成分は著者の考案

した水素迅速分析計<sup>(9)(10)</sup>を用い、残りのCO、N<sub>2</sub>などは捕集されたガスを酸化して、分離定量するのであるが、活性化した酸化セリウム-酸化銅を400°Cに加熱して用いた<sup>(11)</sup>。

以上述べた事がらを勘案して試作した装置の概略を記すと第2図のとおりである。

### 3. 誤差源

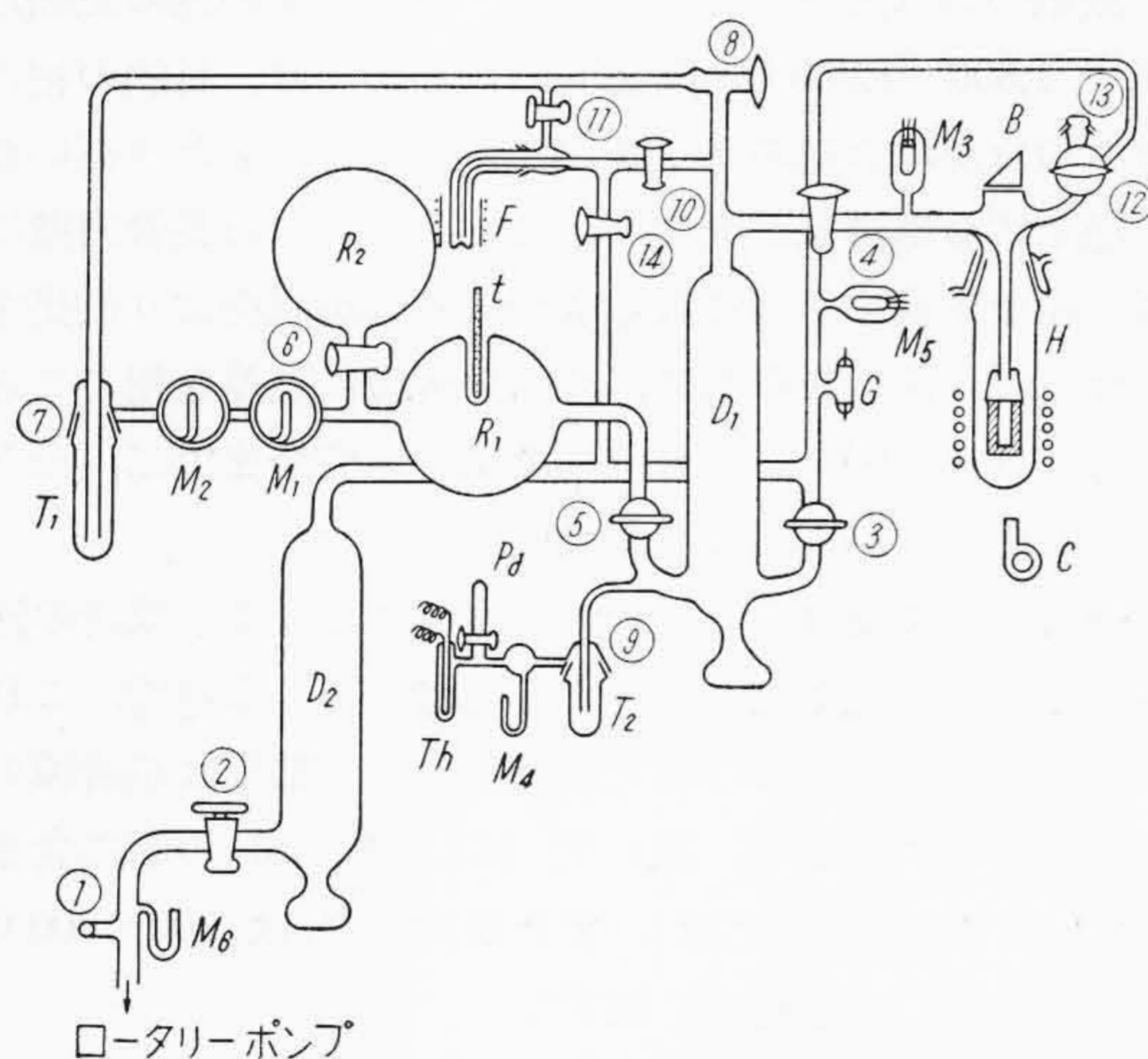
従来鉄鋼のガス分析に際し、含有されるガス成分がごく微量であり、分析の誤差源の追求が非常にむづかしいため、これに関してはほとんど研究がなされていない。しかし測定対象物が少量であればあるほど、測定の誤差は大きくなる可能性があるため、その原因については完全に解明する必要がある。すなわち(1)試料の洗滌が完全であるかどうか、(2)抽出時の温度が正確に測定されているかどうか、(3)白実験値が十分に少ないかどうか、(4)抽出したガスが完全にガス溜に捕集されるか、(5)捕集ガスの分析法などが誤差源に考えられる。

このうち白実験値は前述の装置を使用することにより1,800°C、15分間に捕集されるガス量が0.007 ccと従来のものに比して非常に少量にすることができる。また、捕集ガスの分析法は迅速性とのかねあいであるが、マンメータ、電流計などの感度を上げることにより誤差は十分少なくできる。今回は迅速性に重点を置き、数%の誤差におさえることにした。ほかの三項目については、十分に検討する必要があるため、以下これらについて研究した結果を述べる。

### 4. 試料洗滌法による分析誤差

従来試料の洗滌液として、ベンゾール、エーテル、エチルアルコールなどが多く用いられているので、同一試料にてこれらを併用して普通鋼のガス分析を行った実験結果の一例をあげると第2表のようである。なおこれらの試料はいずれも旋盤にて6φ×6mmの大きさに切り出し、これをエメリーペーパーNo. 01にて仕上げ、再蒸溜して精製した上記の各種洗滌液にてシャーレ内でピンセットを使用して良く振盪し洗い、これを真空乾燥器にて常温で約5分間乾燥した後、すみやかに秤量し、分析装置に挿入して、ただちに分析を行った。

第2表から明らかなようにベンゾール洗滌に比してエーテル、アルコールなどで洗滌したものは、分析値にばらつきが多く、特に〔O〕、〔H〕量においてそれがはなはだしい。これはエーテル、アルコールなどはベンゾールに比して大気中の水蒸気を吸着しやすく、蒸溜精製したものでもただちに微量の水分を含有してしまうためと思われる。また、エーテルはその沸点が低く蒸発熱が大



□-タリ-ポンプ  
 R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> : ガス溜  
 M<sub>1</sub>M<sub>2</sub> : 回転マクレオッド  
 M<sub>3</sub>M<sub>5</sub> : 電離真空計  
 M<sub>4</sub> : シリコンオイル真空計  
 M<sub>6</sub> : U字型真空計  
 T<sub>1</sub>T<sub>2</sub> : コック兼用トラップ  
 G : ガイスター管  
 t : 温度計  
 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> : 水銀拡散ポンプ  
 F : 酸化剤  
 H : 試料熔解部  
 Th : サーミスター  
 B : プリズム  
 C : 冷却用ブロア  
 Pd : パラジウム管  
 ①⑬ : ガスリーク  
 ⑫ : 試料投入用コック  
 ②~⑭ : 真空コック  
 第2図 分析装置の配管図

第2表 各種洗滌液によるガス分析値

洗 滌 液	[O] p.p.m.	[N] p.p.m.	[H] p.p.m.	
試 料 A	エーテル	27	39	2.5
		35	36	6.2
		30	40	4.1
	エチルアルコール	31	37	5.6
		38	39	3.1
		29	37	7.1
	ベンゾール	28	38	3.1
		29	40	2.9
		29	37	3.2
試 料 B	エーテル	15	20	9.2
		20	22	6.0
		14	18	4.1
	エチルアルコール	14	21	8.5
		17	20	5.5
		19	21	9.1
	ベンゾール	13	19	5.2
		15	20	6.8
		16	20	5.9
試 料 C	エーテル	59	42	9.2
		62	45	6.5
		65	48	7.2
	エチルアルコール	70	46	8.1
		65	50	5.8
		66	43	7.6
	ベンゾール	58	47	5.6
		60	49	6.2
		61	46	6.1

であるため、試料表面より洗滌液が蒸発するとき、多量の熱量を奪い、試料が冷却されて、そのため二次的に大気中の水蒸気が試料表面に凝縮することが考えられる。そのほかベンゾールはその分子中に酸素原子がないのに対し、エーテル、アルコールなどは分子中に酸素原子を含むので、洗滌後の乾燥不十分なときにそのガス分析値に影響するものと思われる。

以上のような種々の事がらを勘案して、洗滌液はベンゾールが最も良好であつて、これを単独に使用するのが簡便で良い。

### 5. 黒鉛坩堝内の試料の测温

鉄鋼のガス成分測定の際、その分析誤差の大きな原因の一つは、ガス抽出温度の差によるものである。また抽出温度が正確に測定できれば、試料中の酸化物とか窒化物などの型も推定できるわけである。今、一例として鉄鋼中の酸化物の抽出温度の種々の研究結果を取り上げてみても、おのおのの研究者によつて、非常に差のあることがわかる。この理由は個々の分析装置そのものによることも考えられるが、試料の测温の誤差が大きな理由の一つであると考えられる。

一般に鉄鋼のガス分析は、試料を黒鉛坩堝中で加熱熔融してガスを抽出し、この場合黒鉛坩堝中の熔融試料を操作の便宜上光高温計で測定しているが、これには测温物質の輻射率を知つておかねばならない。従来鉄および鉄合金の輻射率は多くの研究者によつて測定されているが<sup>(12)(13)</sup>、種々異なつた結果が報告されており、どれを

採用したらよいかわからない状態である。このように種々異なつた結果が報告されているのは、測定の方法および测温物質の表面の状態、雰囲気などのわずかの違いによつて輻射率が変化するためであつて、個々の実験装置についてわずかな差はまぬがれがたいものと思われる。

そこで実際の分析装置につき、理論的に導き出した近似式は次のとおりである。

$$\epsilon_{eff} \cdot \lambda T = \epsilon_{a\lambda T} + (1 - \epsilon_{a\lambda T}) \epsilon_{b\lambda T} \frac{\left(\frac{H}{R}\right)^2}{1 + \left(\frac{H}{R}\right)^2}$$

ここで  $\epsilon_{eff} \cdot \lambda T$  :  $T^\circ\text{K}$  における試料の有効輻射率

$\epsilon_{a\lambda T}$  :  $T^\circ\text{K}$  における試料の輻射率

$\epsilon_{b\lambda T}$  :  $T^\circ\text{K}$  における坩堝の輻射率

$H$  : 坩堝内の試料面の深さ

$R$  : 坩堝の内径

この近似式の導き出し方などはすでに報告<sup>(12)</sup>したとおりであるが、この式を用いた場合と熱電対式温度計で測定した真の温度を比較すると、次のようである。すなわち黒鉛坩堝の深さと内径の比が2:1くらいの物を用いるとして、試料の量が坩堝の6割くらいまで入つた時坩堝を交換するとすれば(黒鉛坩堝の強度の点などからも6割くらいで交換することが望ましい)测温の誤差は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内におさえることができる。

### 6. 金属蒸着膜のガス吸着

鉄鋼のガス成分を分析する際、真空抽出炉内の黒鉛坩堝で $1,300\sim 1,900^\circ\text{C}$ に熔融した試料からは、目的の抽出ガスのほかに金属の蒸気圧がこの温度ではかなり高いため絶えず金属蒸気が発生し、これが同炉の石英管内壁に蒸着膜を生成する。これら金属蒸着膜が試料より放出するガスの一部を吸着して、ガス分析値に誤差を招くことが考えられる<sup>(14)</sup>。この現象について今まで二、三の定性的な報告があるにすぎない<sup>(7)(15)</sup>。

一般に金属膜はその成分と温度によつてガス吸着の速度およびその機構などがかなり変化してくるので、これらの測定を普通鋼について行つた。その結果は蒸着膜の大部分はFeであり、次いでMn, Al, Siの順に含まれていることがわかつた。また温度分布は $100\sim 700^\circ\text{C}$ の間にあることを見出した<sup>(16)</sup>。

次に黒鉛坩堝中で熔融している試料より抽出されるガスのうちの主成分である $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ につき上記Fe, Mn, Al, Siなどの各金属1g当りに対するガス吸着速度を $100^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の間測定した結果、 $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ に対しては吸着が認められなく、 $\text{CO}$ に対しては第3表のとおりである。

第3表 各種金属に対するCOの吸着速度

金属	表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	温度 (°C)	吸着速度 (cc/s)
Fe	400	100	0.1
		300	2.0
		500	7.0
		700	0.6
Mn	450	100	1.0
		300	14.3
		500	19.0
Al	600	100	2.4
		300	11.4
		400	16.4
Si	530	100	0.2
		300	0.4
		500	0.5
		700	0.6

備考：測定は恒容測圧法で行ったが、 $1.30 \times 10^{-1} \sim 3.50 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$ の間ではほとんど差はなかった。

実際の抽出炉の石英管内部に生成する蒸着膜の見かけの表面積は測定結果によると約  $100 \text{ cm}^2$  である。しかるに第3表にてわかるように  $100^\circ\text{C}$  付近ではどの金属も非常に吸着速度がおそいので、その部分を差引くとガス抽出温度が  $1,600^\circ\text{C}$  の場合、ガス吸着にきいてくる蒸着膜の見かけの表面積は約  $40 \text{ cm}^2$  となる。真空蒸着膜の真の表面積は、見かけの表面積の4~5倍であるので<sup>(16)</sup>、上述の場合吸着に有効に作用すると思われる膜の真の表面積は約  $160 \sim 200 \text{ cm}^2$  となる。さらに温度分布、蒸着膜の成分比などを勘案して、膜への吸着速度を算出すると約  $5 \text{ cc/s}$  となる。

次にガス捕集用の水銀ポンプの捕集能力よりガス抽出炉内のガス排気速度を求めると約  $460 \text{ cc/s}$  となる<sup>(17)</sup>。それゆえ試料中のガスのうち蒸着膜に吸着されると考えられるものは、全体のガス量のわずか1%である。

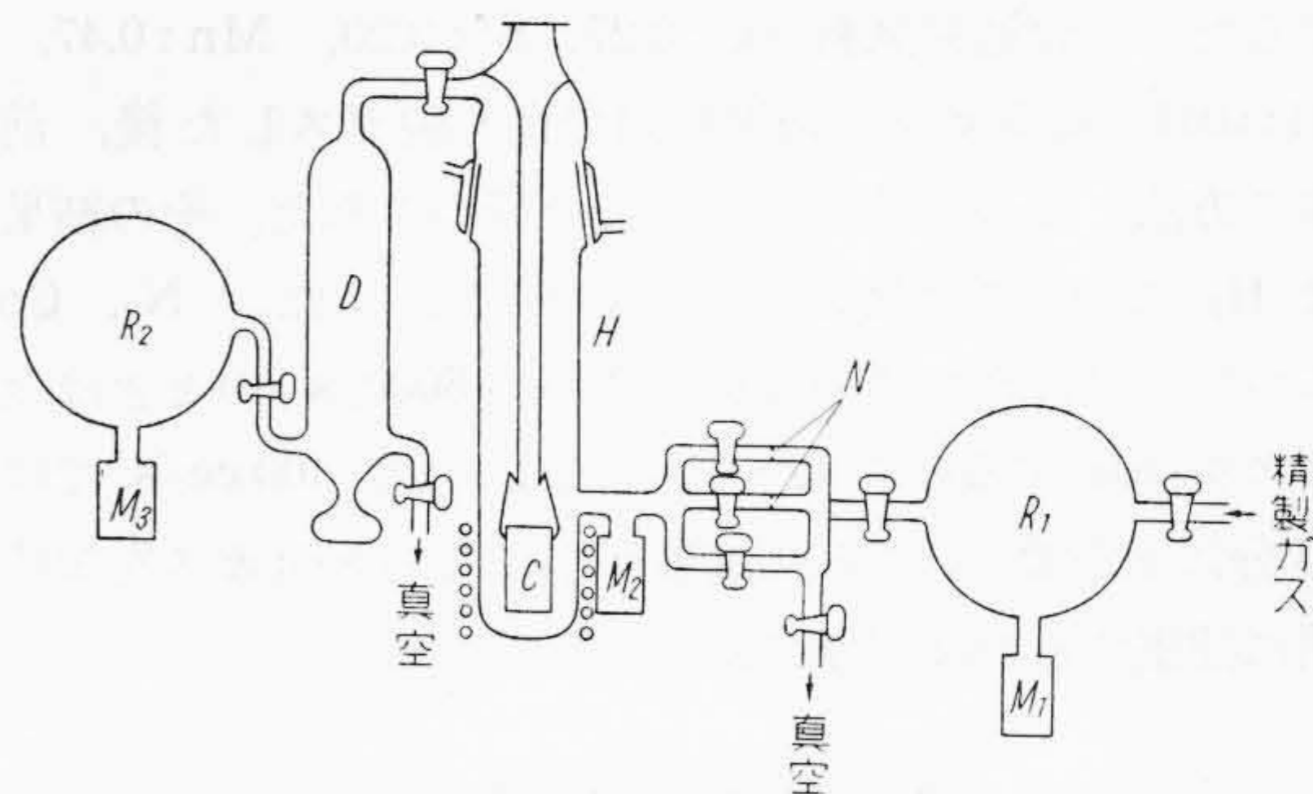
結局抽出炉内の金属蒸着膜の温度をガス吸着速度のおそい  $100^\circ\text{C}$  付近にすることがもちろん望ましいが、そのまま使用してもガス吸着による誤差は1%程度であるので問題にならない。

## 7. 金属蒸気と抽出ガスの反応<sup>(18)</sup>

高真空中において鉄鋼試料を熔融するときは多量の金属蒸気が発生する。これが試料より抽出されたガス成分と再反応して、一部のガスを吸収し、しかる後石英管内壁にそのまま蒸着することが考えられる。かかる現象によるガス分析の誤差については、従来ほとんどその研究報告がないので、下記のような実験を行つた。

### 7.1 測定方法およびその結果

第3図に示すようなモデル装置にて実験を行つた。すなわちガス溜 ( $R_1$ ) に実際に抽出されるとほぼ同量のガスをつめておき、ノズル (N) を通して水銀捕集ポンプ (D) にて上記ガスをガス溜 ( $R_2$ ) に捕集する (この際



$R_1 R_2$  : ガス溜       $M_1 M_2 M_3$  : 真空計  
N : ノズル      H : ガス抽出炉  
D : 水銀拡散ポンプ      C : 坩堝

第3図 金属蒸気とガスとの反応測定装置

ノズルの穴の大きさを適当に選べば、ガスの捕集状況が実際の条件とほとんど同じようにできるわけである)。

金属蒸気の試料として、Fe, Mn, Al, Si の4種のものについて測定を行つた。黒鉛坩堝中での実験をはじめの前に、かかる実験データは従来ほとんどなく、また理論的にも必要であるので、はじめに各金属を別々にシスター純アルミナ坩堝の中で真空加熱熔融して、金属蒸気が発生させて、それらの反応を測定した。しかし試料が実際に黒鉛坩堝中で熔融している場合は、カーバイトなどの生成により蒸気圧がかなり低くなっているはずである。現在までにこれの解明に必要な蒸気圧の文献がほとんど見当たらない。そこで黒鉛坩堝中で上記各金属をアルミナ坩堝を用いたときと同一の温度で金属蒸気が発生させ、 $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  ガスとの反応を測定した。その結果  $\text{H}_2$  についてはいずれの金属もほとんど反応が認められなかった。 $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  については次に列記することがわかつた。

(i) 金属蒸気とガスとの反応は Si, Al, Fe, Mn の順に大である。これはアルミナ坩堝の場合と同様な傾向であるが、それと比較していずれの金属、ガスともガス捕集率が上昇している。(ii) 捕集ポンプの捕集速度が小さくなるほど、ガス捕集率が小になるが、捕集速度が  $460 \text{ cc/s}$  のときはいずれの場合も100%のガス捕集率を示す。Fe, Al, Si などの場合は6~8分で全部捕集されるが、Mn の場合は10分以上を要する。

これらの測定結果を総括すると、黒鉛坩堝内で各金属を加熱、熔融した場合のポンプのガス捕集速度 (真空装置の配管、真空コック、トラップなどの位置も大いに関係してくる) は  $420 \text{ cc/s}$  以上でないと、金属蒸気と抽出されたガスの再反応によつて、分析値に10%以上の誤差が生じてくることわかる。

### 7.2 普通鋼試料の場合

次に実際の試料についてはどのような傾向を示すかを

知るため、普通鋼試料 (C:0.27, Si:0.20, Mn:0.47, Al:0.02) 約5gを黒鉛坩堝内で良く脱ガスした後、前述の方法とまったく同様な実験を行つてみた。その結果はH<sub>2</sub>については反応が認められなかつた。N<sub>2</sub>, Coについては、ポンプの捕集速度が460cc/sのときは全ガスを捕集するのに12~13分でよいが、400cc/sでは15分以上を要し、さらに速度が小になると全ガスを短時間に捕集するのは困難であることがわかる。

### 8. その他の誤差

前述の各誤差のほかに3. 誤差源の項で述べたような誤差源が考えられるが、そのほかに分析装置として注意すべきことの二、三を述べると次のようである。

(1) 第2図に示した装置のうちでガスを捕集する目的の水銀ポンプ(D<sub>1</sub>)と、装置全体を真空にする目的の拡散ポンプ(D<sub>2</sub>)とのガス排気能力が異なる場合、たとえば(D<sub>2</sub>)の方が(D<sub>1</sub>)より能力が上の場合は抽出ガスを捕集するため(D<sub>1</sub>)に切り換えると、ガス抽出最終時の状態は装置のガラス管内壁に抽出ガスの一部が吸着してしまい、分析値を小にする。またこれと逆の場合はガラス管内壁に平衡状態で吸着しているガスまで捕集して、分析値を大にする。

(2) 第1図に示した試料溶解用坩堝に試料を6割以上熔融することは、前述のように温度の測定、坩堝の強度の点のみならず、試料の熔融している高さだけの静圧が、底にかかっているため、それがある程度以上大きくなると、高周波で熔湯の攪拌が十分でない場合などはガス成分が全部抽出されないことがある。

(3) 第2図のガス溜(R<sub>1</sub>), (R<sub>2</sub>)は真空計(M<sub>1</sub>), (M<sub>2</sub>)の感度をよく勘案して設計しないと、圧力測定による誤差が大きくなるゆえ注意する必要がある。

### 9. 実際への応用

本装置を用いて普通鋼を分析した一例を示すと第4, 5表のとおりであるが、その所要時間は水素のみなら10~12分、また全ガス成分でも18~20分であり、実際の製鋼作業、鑄造作業、鍛造作業などの炉前分析に十分使用しうるものである。

### 10. 結 言

鉄鋼中のガスの迅速分析法について、その装置、操作などの理論的解析を与えた。さらに分析の誤差源について検討を加えた。なお試料採取法ならびに研磨法などについては、本研究題目より離れるのでここでは述べなかつた。

終りに臨み、本研究を遂行するに当り終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜わつた北海道大学丹羽貴知蔵博士、

第4表 水素成分の分析例

分析温度 (1,600°C)	[H] p.p.m.			平均値	備 考
	分 析 番 号				
	1	2	3		
試料 A	1.9	1.7	2.0	1.9	C : 0.27 Si : 0.20 Mn : 0.47
試料 B	3.5	3.2	3.3	3.3	C : 0.11 Si : 0.30 Mn : 0.58
試料 C	2.1	2.0	2.2	2.0	C : 0.29 Si : 0.25 Mn : 0.50

第5表 全ガス分析例  
抽出温度 1,600°C 試料採取量いずれも約1.5g

	[H] p.p.m.	[N] p.p.m.	[O] p.p.m.	抽出時間 (min.)
試料 A	1.9	78	41	10
	1.7	80	44	12
	2.1	76	41	11
試料 B	3.6	78	70	13
	3.3	80	74	12
	3.2	81	69	13

日立製作所中央研究所長菊田多利男博士、同主任研究員北川公博士に深甚の感謝の意を表す。

### 参考文献および注

- (1) R. M. Cook, G. E. Speight: J. Iron & Steel Inst., 176, 252 (1954)
- (2) J. N. Gregory, D. Mapper: Analyst, 80, 225 (1955)
- (3) B. D. Holt: Anal. Chem., 28, 1153 (1956)
- (4) J. Jordan, J. R. Eckman: Sci. Pap. Bur. Stand., 20, 425 (1925)
- (5) W. Hessenbruch, P. Oberhoffer: Archiv. Eisenhüttenw., 1, 583 (1927/28)
- (6) H. Diergarten: Archiv. Eisenhüttenw., 2, 813 (1928/29)
- (7) G. Thanheiser, E. Brauns: Archiv. Eisenhüttenw., 9, 435 (1935/36)
- (8) 早川保昌: 電気化学, 17, 147 (昭 24)
- (9) 米田登, 北川公: 鉄と鋼, 42, 669, 986 (1956)
- (10) 米田登, 北川公: 真空技術 7, 197 (1957)
- (11) 米田登: 金属学会第41会講演大会 (1957) 「ガス分析シンポジウム」にて発表
- (12) 米田登: 鉄と鋼 43, 657 (1957)
- (13) M. N. Dastur, N. A. Gokcen: J. Metals, 185 665 (1949)
- (14) 蒸気圧の特に高く、低融沸点を有する金属のガス成分の分析法については  
米田登: 金属学会誌, 21, 392 (1957) を参照されたい
- (15) 沢繁樹: 鉄と鋼 38, 567, 672 (1952)
- (16) 米田登: 鉄と鋼 43, 395, 949 (1957)
- (17) この排気速度はいわゆる真空ポンプの排気速度に比べて非常に小さいようであるが、この場合の排気速度とは真空コック、トラップなどを経て、ガス抽出炉内の排気を意味するもので、実際の分析操作に必要な値である。
- (18) 米田登: 金属学会第42会講演大会, 投稿中。